



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 59 498.8

**Anmeldetag:** 19. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Leitfähige Thermoplaste mit Ruß und  
Kohlenstoff-Nanofibrillen

**IPC:** C 08 K, C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**Leitfähige Thermoplaste mit Ruß und Kohlenstoff-Nanofibrillen**

Die Erfindung betrifft Thermoplaste, enthaltend kohlenstoffnanofibrillen und  
5 teilchenförmige Kohlenstoffverbindungen.

Elektrisch leitfähige Kunststoffe werden für eine Vielzahl von Anwendungen  
benötigt, wobei heute folgende Anwendungen im Vordergrund stehen:

- 10 - Verhinderung von antistatischer Aufladung z.B. bei Verpackungen, bei Dosiersystemen für Aerosole, Pulver oder Flüssigkeiten und z.B. bei Elektronikbauteilen wie Chip-Trägern, wo aus Sicherheitsgründen die elektrostatische Aufladung verhindert werden muss.
- 15 - Elektromagnetische Abschirmung von elektrischen Geräten und elektronischen Baugruppen, z.B. in der Kfz-, EDV-, Nachrichten- und Kommunikationstechnik.
- Nutzung der elektrochemischen Reversibilität der selbstleitenden Kunststoffe  
20 z.B. für Polymerbatterien oder Elektroden.
- Nutzung der elektrischen Leitfähigkeit, z.B. Potentialsteuerung im Kabel, stromabhängige Schaltelemente, Heizelemente oder für die elektrostatische  
25 Lackierung von Kunststoffteilen. Die elektrostatische Lackierung hat sich in den letzten Jahren in sehr vielen Bereichen, insbesondere in der Kfz-Industrie, durchgesetzt. Grundvoraussetzung der elektrostatischen Lackierung ist die Möglichkeit elektrische Ladungen auf die zu lackierenden Formteile  
30 aufbringen zu können. Dies ist bei Metallen leicht, bei üblichen Thermoplasten wegen deren geringer Leitfähigkeit aber normalerweise nicht in ausreichendem Maße möglich.

Bei vielen dieser genannten Anwendungen wie insbesondere z.B. zur Verhinderung der statischen Aufladung, der elektrostatischen Lackierung oder elektromagnetischen Abschirmung kann die geforderte Oberflächenleitfähigkeit durch Aufbringen einer leitfähigen Schicht hergestellt werden, wie z.B. durch Metallisierung, Aufdampfen von Metall, Lackierung oder Primern mit einem leitfähigen Lack bzw. Primer. Die Applikation der leitfähigen Oberfläche ist jedoch arbeits- und kostenaufwendig, bietet zusätzliche Fehlerquellen und ist nicht für alle Geometrien problemlos anwendbar, so dass ein starkes Bedürfnis nach leitfähigen Kunststoffen besteht, die alternativ zu diesen Oberflächenveredelungen eingesetzt werden können.

Bei der elektrostatischen Lackierung im Kfz-Bereich wird beispielsweise durch Einsatz von sogenannten Primern mit Leitfähigkeitsadditiven, die vor der elektrostatischen Lackierung auf die Kunststoffformteile appliziert werden, die notwendige Leitfähigkeit hergestellt. Die dabei entstehende leitfähige Schicht vermittelt gleichzeitig die Haftung vom Kunststoff zum Lack. Auch hier sind Prozessvereinfachung und -verkürzung, Verminderung von Fehlerquellen und Kosteneinsparung durch Einsparung des elektrostatischen Primers die Hauptgründe für die Nachfrage nach elektrisch leitfähigen Kunststoffen.

Zur Herstellung leitfähiger Thermoplaste werden üblicherweise leitfähige Substanzen wie z.B. Ruß, Kohlefaser, Graphit, Metallfasern und -pulver, metallisierte Glasfasern oder leitfähige Polymere mit konjugiertem Elektronensystem wie beispielsweise Polyanilin, Poly-*para*-phenylenvinyl oder Polythiaphen eingesetzt.

Neben der Leitfähigkeit werden insbesondere bei Anwendungen im Kfz-Bereich auch hohe Anforderungen wie z.B. hinsichtlich erstklassiger Oberflächenqualität, hohe Zähigkeit, geringe Dichte, hohe Fließfähigkeit und geringen Preis an die Thermoplaste gestellt. Als Leitfähigkeitsadditiv wird für Thermoplaste häufig Kohlenstoff in verschiedenen Modifikationen wie zum Beispiel Ruß, Kohlefasern, Graphit oder Nanographit eingesetzt.

Durch Einsatz von Ruß und Kohlefasern kommt es wegen der hohen benötigten Konzentration häufig zur Verschlechterung der Oberflächenqualität, der Zähigkeit (z.B. durch beschleunigte Kristallisation bei teilkristallinen Thermoplasten) und der Fließfähigkeit (z.B. durch Thixotropie), weil vergleichsweise hohe Rußkonzentrationen für die geforderten Leitfähigkeiten notwendig sind (R.G. Gilg, „Ruß für leitfähige Kunststoffe“ in: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, 1989, München, Wien, S. 21 - 36).

Durch Einsatz von Kohlenstoff-Nanofibrillen, wie er beispielsweise von der Fa. Hyperion Catalysis angeboten wird, müssen nur vergleichsweise geringe Mengen zugesetzt werden, um ausreichende Leitfähigkeiten zu erzielen (US-A 5643502, WO-A 01/36536). Allerdings ist die homogene Dispergierung der Kohlenstoff-Nanofibrillen in der Polymermatrix sehr schwierig, da Nanographit zu Aggregatbildung neigt. Dies limitiert den Einsatz von Nanographit bzw. Kohlenstoff-Nanofibrillen stark und erfordert wesentlich den Einsatz von Masterbatchen. Zusätzlich ist die Verfügbarkeit des Nanographits bzw. Kohlenstoff-Nanofibrillen durch den aufwendigen und sehr teuren Herstellungsprozeß stark eingeschränkt.

Die Aufgabe bestand daher darin, leitfähige Thermoplasten herzustellen, die eine erstklassige Oberflächenqualität, hohe Zähigkeit, geringe Dichte, hohe Fließfähigkeit besitzen. Insbesondere sollten Formmassen entwickelt werden, die für Anwendungen zur elektrostatischen Lackierung im Kfz-Innen- und Außenbereich und/oder für Anwendungen zur Verhinderung der antistatischen Aufladung geeignet sind.

Die Additivierung von Thermoplasten mit verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs zur Herstellung von Leitfähigkeit ist in der Literatur bekannt, z.B. teilchenförmige Kohlenstoffverbindungen wie Ruße oder Graphitpulver oder faserförmige Kohlenstoffmodifikationen. So sind die Herstellung und die Eigenschaften von Leitfähigkeitsrußen und die für die gewünschte Leitfähigkeit benötigte Rußkonzentration seit langem bekannt (R.G. Gilg, „Ruß für leitfähige Kunststoffe“ in: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2. Aufl., Carl Hanser

Verlag, 1989, München, Wien, S. 21 - 36). Der Einsatz von Ruß in Thermoplasten zur Herstellung der Leitfähigkeit für elektrostatisch lackierbare thermoplastische Formteile für Anwendungen im Kfz-Bereich wird ferner in US-A 5484838 beschrieben.

5

Neben teilchenförmigen Kohlenstoffverbindungen können auch Kohlenstofffasern, Kohlenstoff-Nanofibrillen eingeschlossen, als Leitfähigkeitsadditive zugesetzt werden. In US-A 5643502 wird die Herstellung von Kohlenstoff-Nanofibrillen beschrieben, sowie deren Einarbeitung in Thermoplaste wie Polyamid, Polycarbonat oder Polyester zu Masterbatches oder Formmassen. Im bevorzugten Bereich werden zwischen 2 und 5 Gew.-% des Nanographit bzw. Kohlenstoff-Nanofibrillen zur Herstellung leitfähiger thermoplastischer Formmassen, die sich trotz Leitfähigkeit durch sehr gute Schlagzähigkeit auszeichnen. In WO-A 01/36536 wird der Einsatz von Kohlenstoff-Nanofibrillen in Polyamid-Polyphenylenether-Blends zur Herstellung leitfähiger thermoplastischer Formmassen beschrieben.

10

15

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bei gleichzeitigem Einsatz von Kohlenstoff-Nanofibrillen und teilchenförmigen Kohlenstoffverbindungen ein Eigenschaftsprofil erhalten wird, bei dem gute Fließfähigkeit mit niedrigem Oberflächenwiderstand kombiniert werden. Dabei werden leitfähige Formmassen erhalten, die sich darüber hinaus durch sehr gute Oberflächenqualität und hohe Zähigkeit auszeichnen.

20

Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich beispielsweise hervorragend zur elektrostatischen Lackierung oder zum Einsatz in Anwendungen, in denen eine elektrostatische Aufladung verhindert werden soll.

25

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend

30

A) 99,6 bis 10, bevorzugt 99,5 bis 40, bevorzugter 99,0 bis 55 Gew.-Teile mindestens eine Thermoplasten

- B) 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 35, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew-Teile mindestens eines kautschukelastischen Polymerisats,
- 5 C) 0,2 bis 10,0 , vorzugsweise 0,5 bis 5,0 , besonders bevorzugt 1,0 bis 3,0 , am meisten bevorzugt 1,5 bis 2,5 Gew-Teile Kohlenstofffasern oder Kohlenstoff-Nanofibrillen,
- 10 D) 0,2 bis 10,0, vorzugsweise 0,5 bis 8,0, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0, am meisten bevorzugt 1,5 bis 4,0 Gew.-Teile mindestens einer teilchenförmigen Kohlenstoffverbindung, bevorzugt Ruß oder Graphitpulver, die als Leitfähigkeitsadditiv geeignet ist,
- 15 E) 0 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines Füllstoffes und/oder Verstärkungstoffes,

Als Komponente A enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß ein Thermoplasten wie beispielsweise Polyolefine, z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid und/oder Polyoxymethylenpolymerisate, Polyimide, 20 Polyetherketone, Polyether, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyamide, Polyester, thermoplastische Polyurethane. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen als Komponente A mindestens einen Thermoplasten aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyamide wie beispielsweise Polyamid 6 oder Polyamid 6,6, Polyester wie beispielsweise Polyalkylen- 25 terephthalate, z.B. Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat. Erfindungsgemäß können bevorzugt auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Thermoplasten als Komponente A eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Mischungen die Polycarbonat und Polyester umfassen, wie beispielsweise Polycarbonat/Polybutylenterephthalat-Blends oder Polycarbonat/Polyethylenterephthalat- 30 Blends.

Bevorzugt werden als Komponente A Polyamide eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern (z.B. Elastomeren) oder auch Verstärkungsmaterialien (wie z.B. mineralischen Füllstoffen oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren z.B. von Polyethylen, Polypropylen, ABS, wobei ggf. ein oder mehrere Kompatibilisatoren eingesetzt werden können. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit von z. B. verstärkten Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen meist über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugte Polyamide sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Ausgangsprodukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z.B.

5 Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren wie z.B. Aminocaprinsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt  $\epsilon$ -Caprolactam eingesetzt.

10

Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

15

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

20

Den Polyamiden können übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließmittel in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden.

25

Ebenfalls bevorzugt können als Komponente A teilaromatische Polyester eingesetzt werden. Der erfindungsgemäßen teilaromatische Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe Derivate der Polyalkylenterephthalate, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenterephthalate, der Polytrimethylenterephthalate und der Polybutylenterephthalate, besonders bevorzugt der Polybutylenterephthalat, ganz besonders bevorzugt des Polybutylenterephthalats.



Unter teilaromatischen Polyestern versteht man Materialien, die neben aromatischen Molekülteilen auch aliphatische Molekülteile enthalten

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäure oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure, Cyclohexandicarbonsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Propandiol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexan-

diol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

5

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

10

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

15

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

20

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

25

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1,3, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

30

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyester können auch im Gemisch mit anderen Polyestern und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Den Polyestern können übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließmittel in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden.

- 5 Ebenfalls bevorzugt können als Komponente A erfindungsgemäß Polycarbonate oder eine Mischung von Polycarbonaten eingesetzt werden.

Bevorzugte Polycarbonate sind solche Homopolycarbonate und Copolycarbonate auf Basis der Bisphenole der allgemeinen Formel (I),

10

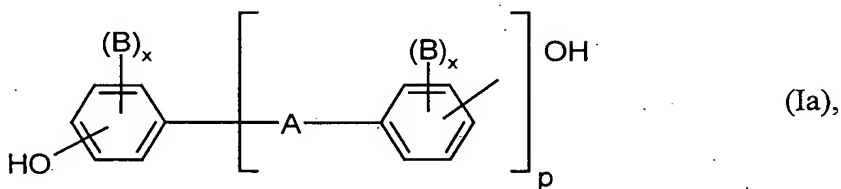


worin

- 15 Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

Bevorzugt sind Bisphenole der Formel (Ia)

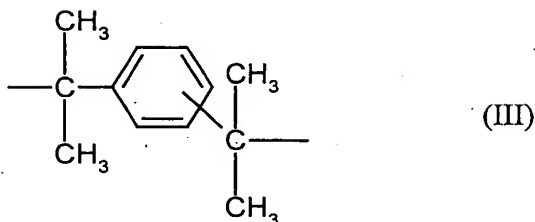
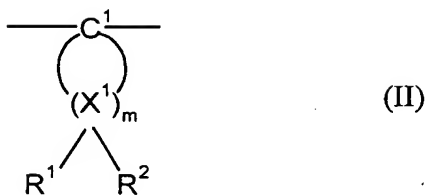
20



wobei

- 25 A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



5 B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

10 p 1 oder 0 sind, und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

15 X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

20 Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind Bisphenole, die zu den folgenden Gruppen gehören: Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Indanbisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfo-

ne, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide und  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.

5 Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder Halogenierung an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I).

10 Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere die folgenden Verbindungen: Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfid, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan. 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A), 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d. h. Bisphenol M),  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und Indanbisphenol.

25 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.

5 Die genannten Bisphenole und Verfahren zu ihrer Herstellung sind zum Beispiel beschrieben in der Monographie H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 und in US-A 3 028 635.

10 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und seine Herstellung ist z.B. beschrieben in US-A 4 982 014.

Indanbisphenole und ihre Herstellung sind zum Beispiel beschrieben in US-A 3 288 864, in JP-A 60 035 150 und in US-A 4 334 106. Indanbisphenole können zum Beispiel aus Isopropenylphenol oder dessen Derivaten oder aus Dimeren des Isopropenylphenols oder dessen Derivaten in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden.

Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlensäureestern nach dem Schmelzeumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, 20 "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, 25 "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller "Polycarbonate" in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 30

1992, Seiten 117 bis 299 und in D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester carbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980).

5

Das Schmelzeumesterungsverfahren ist insbesondere beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 44 bis 51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in DE-A 1 031 512, in US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 und in US-A 5 399 659.

10

Bei der Herstellung von Polycarbonat werden bevorzugt Rohstoffe und Hilfsstoffe mit einem geringen Grad an Verunreinigungen eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung nach dem Schmelzeumesterungsverfahren sollen die eingesetzten Bisphenole und die eingesetzten Kohlensäurederivate möglichst frei von Alkaliionen und Erdalkaliionen sein. Derart reine Rohstoffe sind zum Beispiel erhältlich, indem man die Kohlensäurederivate, zum Beispiel Kohlensäureester, und die Bisphenole umkristallisiert, wäscht oder destilliert.

15

20

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der molaren Masse ( $\bar{M}_w$ ), welches sich z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung bestimmen lässt, von 10 000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12 000 bis 80 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 20 000 bis 35 000 g/mol.

25

Die mittlere molare Masse der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann zum Beispiel in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt werden. Die Kettenabbrecher können einzeln oder als Mischung verschiedener Kettenabbrecher eingesetzt werden.

30

Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol,

Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,25 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid, 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.



Bevorzugte Verzweiger sind 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt  
5 0,05 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

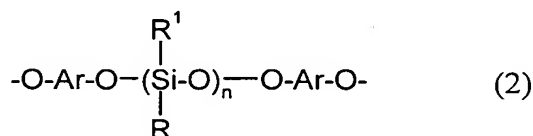
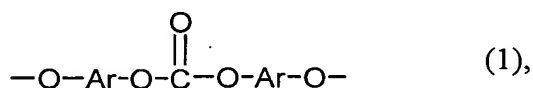
Bevorzugt einzusetzende Katalysatoren bei der Herstellung von Polycarbonat nach  
15 dem Schmelzeumesterungsverfahren sind die literaturbekannten Ammoniumsalze und Phosphoniumsalze (siehe beispielsweise US-A 3 442 864, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 und DE-A 19 539 290).

Copolycarbonate können auch verwendet werden. Copolycarbonate im Sinne der  
20 Erfindung sind insbesondere Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere, deren Gewichtsmittel der molaren Masse ( $\bar{M}_w$ ) bevorzugt 10 000 bis 200 000 g/mol, besonders bevorzugt 20 000 bis 80 000 g/mol beträgt (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung durch Lichtstreuungsmessung oder Ultrazentrifugation). Der Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten in den Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren beträgt vorzugsweise 75 bis 97,5 Gew.-%,  
25 besonders bevorzugt 85 bis 97 Gew.-%. Der Gehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in den Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren beträgt vorzugsweise 25 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 3 Gew.-%. Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren können zum Beispiel ausgehend von  
30  $\alpha,\omega$ -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltigen Polydiorganosiloxanen mit einem mitt-

leren Polymerisationsgrad von bevorzugt  $P_n = 5$  bis 100, besonders bevorzugt  $P_n = 20$  bis 80, hergestellt werden.

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockpolymere können auch eine Mischung aus Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit üblichen polysiloxan-freien, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wobei der Gesamtgehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in dieser Mischung bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

Solche Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Polymerkette einerseits aromatische Carbonatstruktur-Einheiten (1) und andererseits Aryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane (2) enthalten,



worin

Ar gleiche oder verschiedene difunktionelle aromatische Reste sind und

R und  $R^1$  gleich oder verschieden sind und lineares Alkyl, verzweigtes Alkyl, Alkenyl, halogeniertes lineares Alkyl, halogeniertes verzweigtes Alkyl, Aryl oder halogeniertes Aryl, vorzugsweise Methyl, bedeuten und

n den mittleren Polymerisationsgrad von bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 20 bis 80, bedeutet.

Alkyl ist in vorstehender Formel (2) vorzugsweise  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Alkenyl ist in vorstehender Formel (2) vorzugsweise  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl; Aryl ist in vorstehender Formel (2) vorzugsweise  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl. Halogeniert bedeutet in vorstehender Formel teilweise oder vollständig chloriert, bromiert oder fluoriert.

5

Beispiele für Alkyle, Alkenyle, Aryle, halogenierte Alkyle und halogenierte Aryle sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Phenyl, Naphthyl, Chlormethyl, Perfluorbutyl, Perfluoroctyl und Chlorphenyl.

10

Derartige Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere und ihre Herstellung werden zum Beispiel in US-A 3 189 662, US-A 3 821 325 und US-A 3 832 419 beschrieben.

15

Bevorzugte Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere können z.B. hergestellt werden, indem man  $\alpha,\omega$ -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane zusammen mit anderen Bisphenolen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Verzweigern in den üblichen Mengen, z.B. nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren umgesetzt (wie zum Beispiel beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964). Die als Edukte für diese Synthese verwendeten  $\alpha,\omega$ -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane und ihre Herstellung sind zum Beispiel in US-A 3 419 634 beschrieben.

20

25

Den Polycarbonaten könne übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließmittel in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden. Bevorzugt enthalten die verwendeten Polycarbonate bereits Entformungsmittel vor Compoundierung mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen.

30

Als Komponente A können erfindungsgemäß ausdrücklich auch Kombinationen aus verschiedenen Thermoplasten eingesetzt werden wie beispielsweise bevorzugt

PC/Polyalkylenterephthalat, PC/PBT, PC/PET, PBT/PA, PET/PA, PBT/PS, PET/PS, PA/PS. Besonders bevorzugt sind die Mischungen PC/Polyalkylenterephthalat wie PC/PBT und PC/PET. Am meisten bevorzugt sind Mischungen aus PC/Polyalkylenterephthalat wie PC/PBT und PC/PET bei denen das Gewichts-  
5 Verhältnis PC : Polyalkylenterephthalat im Bereich 3:1 bis 1:3, bevorzugt im Bereich 1:1 bis 1:2,5 liegt.

Als Komponente B) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen kautschukelastischen Polymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-5^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt unter  $-15^{\circ}\text{C}$ ,  
10 bevorzugter unter  $-30^{\circ}\text{C}$ , am meisten bevorzugt unter  $-50^{\circ}\text{C}$ , die oft auch als Schlagzähmodifikatoren, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet werden.

Bei der erfindungsgemäßen Komponente B) handelt es sich allgemein um Copolymerisate, bevorzugt um Propfcopolymerisate aus mindestens zwei, bevorzugt drei der  
15 folgenden Monomere: Styrol, Acrylnitril, Butadien, Acryl- bzw. Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen als Alkoholkomponente, Vinylacetat, Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien, Isobuten, Isopren und/oder Chloropren. Derartige Polymerisate der Komponente D) werden z.B. in Methoden der Organischen Chemie“  
20 (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 392-406 und in C.B. Bucknall, „Thoughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben. Bei den Pfcopolymerisaten wird auf einen Kern mindestens eine äußere Schale aufgepfropft.

Bevorzugt als Komponente B) eingesetzte Propfcopolymerisate werden beispielsweise durch Pfcreaktion von Styrol, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat auf eine Pfcgrundlage von 1,3-Butadien, Isopren, n-Butylacrylat, Styrol und/oder 2-Ethylhexylacrylat, bevorzugter durch Pfcreaktion von Acrylnitril, Styrol und/oder Methylmethacrylat auf eine Pfcgrundlage von 1,3-Butadien, Isopren, n-Butyl-  
25 acrylat, Styrol und/oder 2-Ethylhexylacrylat erhalten.  
30

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Pffropfcopolymere, bei denen Methylmethacrylat oder eine Mischung von Methylmethacrylat und Styrol auf eine Pffropfgrundlage auf 1,3-Butadienbasis oder auf eine Pffropfgrundlage aus einer Mischung aus 1,3-Butadien und Styrol aufgepfropft werden, die auch als MBS-  
5 (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol)-Kautschuke bezeichnet werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind ebenfalls Pffropfcopolymere, bei denen Acrylnitril oder eine Mischung von Acrylnitril und Styrol auf eine Pffropfgrundlage auf 1,3-Butadienbasis oder auf eine Pffropfgrundlage aus einer Mischung aus 1,3-Butadien und Styrol aufgepfropft werden, die auch als ABS-(Acrylnitril-Butadien-Styrol)-  
10 Kautschuke bezeichnet werden.

Bevorzugt werden als Komponente B) auch Pffropfcopolymere eingesetzt, bei denen n-Butylacrylat, n-Butylmetacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, 1,3-Butadien, Isopren und/oder 2-Ethylhexylacrylat auf eine Pffropfgrundlage aus von 1,3-Butadien, Iso-  
15 pren, n-Butylacrylat, Styrol und/oder 2-Ethylhexylacrylat aufgepfropft werden.

Ausdrücklich können die Monomermischungen, die auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, auch mit zusätzlichen reaktiven Gruppen, wie beispielsweise Epoxy- bzw. Glycidyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino- und/oder Amid-Gruppen, funktionalisierte Monomere mit eine ethylenischen Doppelbindung umfassen, wie  
20 beispielsweise Acylamid, Methacrylamid, (N,N-Dimehtylamino)ethylacrylat, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether, Vinylglycidylether, Glycidylacrylat, Glycidylmetacrylat.

Erfindungsgemäß können auch vernetzende Monomere in die Propfgrundlage und/oder in äußere Schalen einpolymerisiert werden, wie beispielsweise Divinylbenzol, Diallylphthalat, Dihydrodicyclopentadienacrylat und/oder 1,3-Butadien.  
25

Ferner können auch sogenannte pffropfvernetzende Monomere eingesetzt werden, die  
30 mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen besitzen, wobei die Doppelbindungen bei der Polymerisation mit verschiedenen Geschwindigkeiten polymeri-

sieren. Vorzugsweise polymerisiert eine Doppelbindung mit etwa der Geschwindigkeit wie die übrigen Monomere, die andere bzw. anderen Doppelbindung dagegen deutlich langsamer, so dass daraus ein gewisser Anteil an Doppelbindungen im Kautschuk resultiert. Beim Aufpfropfen einer weiteren Phase können Teile dieser Doppelbindungen mit den Ppropfmonomeren reagieren und die aufgepfropfte Phase somit partiell chemisch an die Ppropfgrundlage binden. Beispielsweise seien hier ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat oder in US-A 4 148 846 genannte Verbindungen genannt.

Darüber hinaus umfasst Komponente B) bevorzugt ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Ppropfpolymerisaten mit einer Ppropfgrundlage auf Basis von Acrylaten mit einer Glasübergangstemperatur von unter  $-5^{\circ}\text{C}$  (solche Ppropfpolymerisate werden im allgemeinen als Acrylatkautschuke bezeichnet und sind dem Fachmann bekannt) oder ein oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen elastischen Blockpolymeren, insbesondere Zwei- oder Dreiblockcopolymere auf Basis von Vinylaromaten und Dienen, oder Mischungen aus Ppropfpolymerisaten und elastischen Blockpolymeren.

Die eben genannten ebenfalls bevorzugt als Komponente B) einsetzbaren Acrylatkautschuke umfassen bevorzugt Ppropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente, Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und Vinylacetat, wobei die Ppropfbasis mindestens einen (Meth)Acrylsäureester enthält, also Polymerisate, wie sie z.B. ebenfalls in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind.

Bevorzugte Polymerisate B) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 5 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

5 Bevorzugte Acrylatkautschuke als Komponente B) sind Pfropfcopolymerisate enthaltend

10 B.1) 95 bis 5, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Pfropfaufgabe basierend auf mindestens einem polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfmonomere und

15 B.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $< -10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< -20^{\circ}\text{C}$  als Pfropfgrundlage. Besonders bevorzugt können B.2) Polymerisate aus Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern enthalten, die bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2) andere ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können.

20 Die Acrylatkautschuke gemäß D.2 sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern oder Meth-Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf D.2, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten Acrylsäureestern oder Meth-Acrylsäureestern gehören  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylester, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexyl-ester; sowie Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester, wie Chlor-ethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

30 Acrylsäurealkylester und Methacrylsäureester sind vorzugsweise Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Pfropfmonomere der Pfropfaufgabe D.1. sind vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem Monomer, vorzugsweise 2 oder 3 Monomeren der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituierten Styrolen, (Meth)-Acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen hieraus.

Besonders bevorzugte Pfropfcopolymerisate B) umfassen Pfropfpolymerisate aus:

B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

B.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methyalkernsubstituierten Styrolen oder Mischungen dieser Verbindungen und

B.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 35 bis 10 Gew.-% Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl- bzw. -phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

B.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-10^\circ\text{C}$ , vorzugsweise kleiner  $-20^\circ\text{C}$ ,

wobei die Summe der Gewichtsteile aus B.1) und B.2) 100 ergibt.

Insbesondere sind Pfropfcopolymerisate B) bevorzugt, die erhältlich sind durch Pfropfreaktion von

$\alpha$  10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat D, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acryl-



nitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaufgabe D.1 auf

- 5           β    30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen  
auf Pfropfcopolymerisat B), eine Pfropfgrundlage B.2), die 70 bis  
100 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alky-  
rest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Methyl-n-Butylacrylat und/oder 2-  
Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat, 0  
bis 30, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren  
10           monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren. Styrol,  
Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischun-  
gen, 0 bis 5 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugs-  
weise bi- und trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren,  
wobei sich die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht der Pfropfgrundlage  
15           beziehen.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate B) auf Basis von Acrylatkautschuken sind z.B. mit  
(Meth)-Acrylsäurealkylestern und/oder Styrol und/oder Acrylnitril gepfropfte Grund-  
lagen B.2). Acrylatkautschuke auf n-Butylacrylatbasis sind als Pfropfbasis B.2)  
20           besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B) auf Basis von Acrylatkautschuken sind  
insbesondere solche, die weniger als 5 Gew.-% Polystyroleinheiten, bevorzugt  
weniger als 1 Gew.-% Polystyroleinheiten bezogen auf das Gesamtgewicht des  
25           Pfropfes, insbesondere bevorzugt keine Polystyroleinheiten enthalten.

Die Komponente B) kann auch eine Mischung verschiedener Pfropfcopolymerisate  
sein.

Der Gelanteil der Pfropfgrundlage  $\beta$  beträgt im allgemeinen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% (in Toluol gemessen) und der Pfropfgrad G im allgemeinen 0,15 bis 0,55.

- 5 Der mittlere Teilchendurchmesser des Pfropfcopolymerisats der Komponente B) beträgt bevorzugt 0,01 bis 2  $\mu\text{m}$ , bevorzugter 0,05 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,08, insbesondere 0,1 bis 0,4  $\mu\text{m}$ .

10 Der mittlere Teilchendurchmesser wird beispielsweise an elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) von Ultra-Dünnschnitten der erfindungsgemäßen Formmassen, mit  $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$  behandelt, durch Ausmessen einer repräsentativen Menge (ca. 50) von Partikeln bestimmt.

15 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  bestimmt mittels Ultrazentrifugation (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) ist der Durchmesser oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  der Pfropfpolymerisate B) beträgt bevorzugt 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ .

20 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage D.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

25

Zur Vernetzung bevorzugt der Polymerisate B) auf Basis von Acrylatkautschuken können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat;

30

mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole, Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols.

10 Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfpfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage B.2 zu beschränken.

Die Pfpfpolymerisate B) können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

20 Da bei der Pfpfreaktion die Pfpfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfpfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfpfpolymerisaten B) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfpfmonomere in Gegenwart der Pfpfgrundlage gewonnen werden.

25 Die Pfpfpolymerisate B) werden bevorzugt in kompaktierter Form eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Komponente B) umfasst weiterhin Blockpolymere mit kautschukelastischen Eigenschaften, insbesondere zum Beispiel Zwei- (A-B) und Dreiblockcopolymere (A-B-A). Blockcopolymere des Typs A-B und A-B-A können typisches Verhalten thermoplastischer Elastomere zeigen. Die bevorzugten Blockcopolymere des Typs A-B und A-B-A enthalten ein oder zwei vinylaromatische

Blöcke (besonders bevorzugt basierend auf Styrol) und einen Kautschuk-Block (besonders bevorzugt ein Dien-Kautschuk-Block, am meisten bevorzugt ein Polybutadien-Block oder Isopren-Block), die insbesondere gegebenenfalls auch teilweise oder vollständig hydriert sein können.

5

Geeignete Blockcopolymere des Typs A-B und A-B-A sind z.B. beschrieben in US-A 3 078 254, 3 402 159, 3 297 793, 3 265 765 und 3 594 452 und in GB-A 1 264 741. Beispiele typischer Blockcopolymere des Typs A-B und A-B-A sind: Polystyrol-Polybutadien (SBR), Polystyrol-Poly(ethylen-propylen), Polystyrol-Polyisopren, Poly( $\epsilon$ -Methylstyrol)-Polybutadien, Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBR), Polystyrol-Poly(ethylen-propylen)-Polystyrol, Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol und Poly( $\epsilon$ -Methylstyrol)-Polybutadien-Poly( $\epsilon$ -Methylstyrol), sowie hydrierte Versionen davon wie zum Beispiel und bevorzugt hydriertes Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SEBS) und hydriertes Polystyrol-Polyisopren (SEP). Die Verwendung entsprechender hydrierter Blockcopolymerisate gegebenenfalls im Gemisch mit der nicht hydrierten Vorstufe als Schlagzähmodifizier ist beispielweise beschrieben in DE-A 2 750 515, DE-A 2 434 848, DE-A 038 551, EP-A 0 080 666 und WO-A 83/01254. Auf die Offenbarung der genannten Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

10

15

20

Mischungen der erwähnten Blockpolymere können ebenfalls eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind teilweise oder vollständig hydrierte Blockcopolymere, insbesondere bevorzugt sind hydriertes Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SEBS) und hydriertes Polystyrol-Polyisopren (SEP).

25

Solche Blockpolymere des Typs A-B und A-B-A sind kommerziell aus einer Reihe von Quellen erhältlich, wie z.B. von Phillips Petroleum unter dem Handelsnamen SOLPRENE, von Shell Chemical Co. unter dem Handelsnamen KRATON, von Dexco unter dem Handelsnamen VECTOR und von Kuraray unter dem Handelsnamen SEPTON.

30

Die Komponente B umfasst weiterhin auch ein oder mehrere kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisate. Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfasst ein statistisches (Co)polymerisat aus Vinylmonomeren B.1, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie einen mit Vinylmonomeren, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2. Die Herstellung von B erfolgt in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation, z.B. nach einem Emulsions-, Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3 509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben. Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 erhältlich sind.

Bevorzugt sind ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren B.1 auf 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen B.2 mit Glasübergangstemperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< -10^{\circ}\text{C}$ .

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Bevorzugte Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, besonders bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die kautschukmodifizierten Pflropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. Ebenso sind Komposite aus verschiedenen der genannten Kautschuke als Pflropfgrundlagen geeignet.

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Vinylmonomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk. Weitere copolymerisierbare Monomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30, insbesondere bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage B.2) in der Kautschukgrundlage enthalten sein.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pflropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pflropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

- 5 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

15 Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit  
20 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Alkylendiol-di(meth)-acrylate, Polyester-di(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Trivinylcyanurat, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylphosphat und Diallylphthalat.

25 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

30 Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird im Falle der Herstellung mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisation erhalten durch Pfropf-

polymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2.

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der gefropten Kautschukteilchen weist im Allgemeinen Werte von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$  auf.

10

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der resultierenden gefropten Kautschukteilchen, die mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisationsverfahren erhältlich sind, (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5  $\mu\text{m}$ .

15

Die Pfropfcopolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente B enthalten sein.

20

Komponente B ist in der erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-Teilen und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 35 Gew.-Teilen enthalten.

25

Als Komponente C) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß Kohlenstoff-Nanofibrillen

Bevorzugte Kohlenstoff-Nanofibrillen haben typischerweise die Form von Röhren, die aus Graphit-Schichten gebildet werden. Die Graphitlagen sind in konzentrischer Art um die Zylinderachse angeordnet.

30



Kohlenstoff-Nanofibrillen haben einen Längen-zu-Durchmesserverhältnis von wenigstens 5, vorzugsweise von mindestens 100, besonders bevorzugt von mindestens 1000. Der Durchmesser der Nanofibrillen liegt typischerweise im Bereich von 0,003 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,08  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 0,006 bis 0,05  $\mu\text{m}$ . Die Länge der Kohlenstoff-Nanofibrillen beträgt typischerweise 0,5 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,8 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Kohlenstoff-Nanofibrillen besitzen einen hohlen, zylinderförmigen Kern, um den die Graphitlagen formal gewickelt sind. Dieser Hohlraum hat typischerweise einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt einen Durchmesser von 0,008 bis 0,015  $\mu\text{m}$ . In einer typischen Ausführungsform der Kohlenstoff-Nanofibrillen besteht die Wand der Fibrille um den Hohlraum beispielsweise aus 8 Graphitlagen. Die Kohlenstoff-Nanofibrillen können dabei als Aggregate von bis zu 1000  $\mu\text{m}$  Durchmesser, vorzugsweise bis zu 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser aus mehreren Nanofibrillen vorliegen. Die Aggregate können die Form von Vogelnestern, von gekämmtem Garn oder von offenen Netzstrukturen besitzen.

Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanofibrillen kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Thermoplasten der Komponente A) erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Nanofibrillen nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastenschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter. Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können insbesondere die bereits beschriebenen Aggregate weitgehend oder sogar vollständig zerkleinert werden und die Kohlenstoff-Nanofibrillen in der Thermoplastenmatrix dispergiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoff-Nanofibrillen als hochkonzentrierte Masterbathe in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A) eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanofibrillen in den Masterbatchen liegt im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis

22 Gew.-%. Die Herstellung von Masterbatchen ist beispielsweise in US-A 5643502 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatchen kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden. Die Kohlenstoffnanofibrillen können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

Kohlenstoff-Nanofibrillen werden beispielsweise von der Fa. Hyperion Catalysis oder der Fa. Applied Sciences Inc. angeboten. Die Synthese der Kohlenstoff-Nanofibrillen erfolgt beispielsweise in einem Reaktor, der ein Kohlenstoff enthaltendes Gas und einen Metallkatalysator enthält, wie es z.B. in US-A 5643502 beschrieben wird.

Als Komponente D) enthalten die Zusammensetzungen erfindungsgemäß teilchenförmige Kohlenverbindungen wie Ruß, der zur Herstellung von Leitfähigkeit geeignet ist und vom Fachmann auch als Leitfähigkeitsruß bezeichnet wird, oder Graphitpulver.

Erfindungsgemäß handelt sich bei Graphitpulvern um zerkleinerten Graphit. Unter Graphit versteht der Fachmann eine Modifikation des Kohlenstoffs wie sie beispielweise in A.F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., S. 701-702 beschrieben ist. Graphit besteht aus planaren Kohlenstoffschichten, die übereinander angeordnet sind.

Graphit kann erfindungsgemäß beispielsweise durch Mahlen zerkleinert werden. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 0,01 µm bis 1 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 300 µm, am meisten bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 µm.

Bei erfindungsgemäße Leitfähigkeitsrußen die Primärteilchengröße liegt zwischen 0,005 und 0,2 µm, bevorzugt zwischen 0,01 und 0,1 µm. Die Dibutylphthalat-Adsorption der Leitfähigkeitsruße liegt zwischen 40 und 1000 ml pro 100 g Ruß,

bevorzugt zwischen 90 und 600 ml pro 100g Ruß. Auf der Rußoberfläche können eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen Gruppen, wie zum Beispiel Carboxyl-, Lactol-, Phenolgruppen, chinoide Carbonylgruppen und/oder Pyronstrukturen befinden.

5 Leitfähigkeitsruße können beispielsweise aus Acetylen, aus Synthesegas oder aus dem Furnace-Process aus Öl, Trägergase und Luft hergestellt werden. Herstellungsprozesse sind beispielsweise in R.G. Gilg, „*Ruß für leitfähige Kunststoffe*“ in: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, 1989, München, Wien, S. 21 – 36 beschrieben.

10

15

20

25

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Ruße und/oder Graphite kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Thermoplasten der Komponente A) erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Ruße und/oder Graphite nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastenschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter. Erfindungsgemäß können die Ruße und/oder Graphite auch als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A) eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Ruße und/oder Graphite oder des in den Masterbatchen liegt im Bereich von 5 bis 70, bevorzugt 8 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 30 Gew.-%. Erfindungsgemäß können die Ruße und/oder Graphite zur besseren Dosierbarkeit auch mit Bindemitteln wie beispielsweise Wachsen, Fettsäureestern oder Polyolefinen versetzt sein. Erfindungsgemäß können die Ruße und/oder Graphite auch mit oder ohne zusätzlichen Bindemitteln beispielsweise durch Press- oder Druckverfahren pelletisiert oder granuliert sein, was ebenfalls der

30

In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen aus mehreren Graphiten, Mischungen aus mehreren Rußen oder Mischungen aus mindestens einem Graphit und mindestens einem Ruß als Komponente D eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Leitfähigkeitsruße können beispielsweise unter dem Namen Ketjenblack von der Fa AKZO Nobel, unter dem Namen Vulcan von der Fa. Cabot oder unter dem Namen Printex von der Fa. Degussa bezogen werden.

- 5 Erfindungsgemäße Graphite können als Pulver beispielsweise von der Fa. Vogel & Prenner Nachf., Wiesbaden, Deutschland bezogen werden.

10 Als Komponente E) enthalten die thermoplastischen Formmassen einen Füllstoff oder Verstärkungstoff oder eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungstoffen beispielsweise auf Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat, Glaskugeln und/oder faserförmige Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffen auf der Basis von Kohlenstofffasern und/oder Glasfasern. Bevorzugt werden mineralische teilchen-  
15 förmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat und/oder Glasfasern eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden erfindungsgemäß mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit, Kaolin und/oder Glasfasern.

20 Insbesondere für Anwendungen, in denen Isotropie bei der Dimensionsstabilität und eine hohe thermische Dimensionsstabilität gefordert wird, wie beispielsweise in Kfz-Anwendungen für Karosserieaußenteile, werden bevorzugt mineralische Füllstoffe eingesetzt, besonders bevorzugt Talk, Wollastonit oder Kaolin.

25 Im Falle, dass Komponente B) ein Blockcopolymer ist, enthalten die Blends den mineralischen Füllstoff bevorzugt in einer Menge von 2,5 bis 34, besonders bevorzugt in einer Menge von 3,5 bis 28, am meisten bevorzugt in einer Menge von 5 bis 21 Gew.-Teilen.

30

Besonders bevorzugt sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel seien nadelförmigere Wollastonite genannt. Bevorzugt weist das Mineral ein Länge : Durchmesser - Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, am meisten bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen nadelförmigen Mineralien liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, am meisten bevorzugt bei kleiner 5 µm, bestimmt mit einem CILAS GRANULOMETER.

Besonders bevorzugt als Komponente E) werden auch mineralische Füllstoffe auf der Basis von Talk. Als mineralische Füllstoffe auf Basis von Talk im Sinne der Erfindung kommen alle teilchenförmigen Füllstoffe infrage, die der Fachmann mit Talk bzw. Talkum verbindet. Ebenfalls kommen alle teilchenförmigen Füllstoffe, die kommerziell angeboten werden und deren Produktbeschreibungen als charakterisierende Merkmale die Begriffe Talk bzw. Talkum enthalten, infrage.

Bevorzugt sind mineralische Füllstoffe, die einen Gehalt an Talk nach DIN 55920 von größer 50 Gew.-%, bevorzugt größer 80 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 95 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer 98 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an Füllstoff aufweisen.

Die mineralischen Füllstoffe auf Basis von Talk können auch oberflächenbehandelt sein. Sie können beispielsweise mit einem Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein.

Die erfindungsgemäßen mineralischen Füllstoffe auf Basis von Talk haben bevorzugt eine obere Teilchen- bzw. Korngröße  $d_{97}$  kleiner 50 µm, bevorzugt kleiner 10, besonders bevorzugt kleiner 6 und insbesondere bevorzugt kleiner 2,5 µm. Als mittlere Korngröße  $d_{50}$  wird bevorzugt ein Wert kleiner 10, bevorzugt kleiner 6, besonders bevorzugt kleiner 2 und insbesondere bevorzugt kleiner 1 µm gewählt. Die  $d_{97}$ -

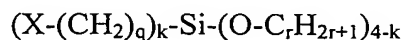
und  $d_{50}$ -Werte von den Füllstoffen D werden nach Sedimentationsanalyse SEDIGRAPH D 5 000 bzw. nach Siebanalyse DIN 66 165 bestimmt.

Das mittlere Aspektverhältnis (Durchmesser zu Dicke) der teilchenförmigen Füllstoffe auf Basis von Talk liegt bevorzugt im Bereich 1 bis 100, besonders bevorzugt 2 bis 25 und insbesondere bevorzugt 5 bis 25, bestimmt an elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Ultradünnschnitten der fertigen Produkte und Ausmessen einer repräsentativen Menge (ca. 50) von Füllstoffpartikeln.

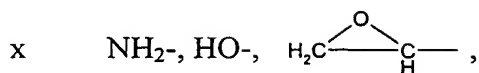
Der Füllstoff und/oder Verstärkungstoff kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein, beispielsweise mit einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis. Die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Insbesondere bei Verwendung von Glasfasern können zusätzlich zu Silanen auch Polymerdispersionen, Filmbildner, Verzweiger und/oder Glasfaserverarbeitungshilfsmittel verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß auch Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 7 und 18, bevorzugt zwischen 9 und 15  $\mu\text{m}$  haben, können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

Gebräuchliche Silanverbindungen zur Vorbehandlung haben beispielsweise die allgemeine Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



q     eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

r     eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k     eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

5

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die eintsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

10

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% bezogen auf den mineralischen Füllstoff zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

15

Die teilchenförmigen Füllstoffe können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper einen kleineren  $d_{97}$ - bzw.  $d_{50}$ -Wert aufweisen als die ursprünglich eingesetzten Füllstoffe. Die Glasfasern können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt auf.

20

Die Teilchendurchmesser am fertigen Produkt können dabei zum Beispiel dadurch bestimmt werden, dass elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden.

25

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen darüber hinaus Verträglichkeitsvermittler enthalten. Verträglichkeitsvermittler werden vorzugsweise thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen eingesetzt. Erfindungsgemäß kommen Polymere zum Einsatz, die

30

F.1 ein vinylaromatisches Monomer,

F.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C<sub>2</sub> bis Cl<sub>2</sub>-Alkylmethacrylate, C<sub>2</sub>- bis Cl<sub>2</sub>-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

F.3  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

Als vinylaromatische Monomere F.1 ist Styrol besonders bevorzugt.

Für die Komponente F.2 ist besonders bevorzugt Acrylnitril.

Für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride F.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden als Komponente F.1, F.2 und F.3 Terpolymere der genannten Monomeren eingesetzt. Demgemäß kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Reißdehnung bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid in dem Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2 bis 5 mol-%. Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 mol-%. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und Reißdehnung erzielt.

Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Eine geeignete Methode ist das Lösen von Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methyläthylketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind



z.B. Peroxide. Sodann wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen polymerisiert.

5      Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt. Das Verhältnis zwischen der Komponente 0,1 (vinylaromatisches Monomer) und der Komponente D.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomet in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Pfropfcopolymer der Komponente B) zu verbessern, wird vorzugsweise eine Menge an vinylaromatischen Monomer F.1  
10      ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Pfropfcopolymer B entspricht.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verträglichkeitsvermittler F sind in den EP-A 785 234 und EP-A 202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind  
15      insbesondere die in der EP-A 785 234 genannten Polymere.

Die Verträglichkeitsvermittler können in Komponente D allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

20      Eine weitere, als Verträglichkeitsvernittler besonders bevorzugte Substanz ist ein Terpolymer von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 2,1: 1 enthaltend 1 mol-% Maleinsäureanhydrid.

Die Menge der Komponente F) in den erfindungsgemäßen Polymer-Zusammen-  
25      setzungen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.- Teilen, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.- Teilen und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.- Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.- Teilen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als  
30      Komponente G) umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate enthalten.

5 Geeignete Vinyl(Co)Polymerisate für Komponente G) sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10 G.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.- Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat), und

15 G.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.- Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>11</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Imide ungesättigter Carbonsäuren (z.B. N-Phenylmaleinimid).

20 Die (Co)Polymerisate G) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus G.1 Styrol und G.2 Acrylnitril.

25 Die (Co)Polymerisate G sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Masspolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Die Vinyl(Co)Polymerisate können in Komponente E allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

30 Die Komponente E ist in der Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.- Teilen, insbesondere von 0 bis 25 Gew.- Teilen und

besonders bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen enthalten.

5 Neben den Komponenten A), B), C), D), E), F) und G) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen darüber hinaus Zusatzstoffe wie z.B. Flammenschutzmittel, Zusätzlich können die Polyamidformmassen noch Brandschutzmittel wie z. B. Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen, Stickstoffverbindungen und/oder Magnesiumhydroxid, Stabilisatoren, Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel wie z. B. Gleitmittel, Nukleierungsmittel, kautschukelastische Polymerisate enthalten  
10 (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet) wie z. B. Kautschuke oder Polyolefine u.ä enthalten.

Als Flammenschutzmittel sind handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen oder roter  
15 Phosphor geeignet. Auch Flammenschutzadditive wie Magnesiumhydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z.B. DE-A 4 236 122) können eingesetzt werden. Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte Verbindungen seien beispielhaft genannt: Ethylen-1,2-bistetraabromphthalimid, epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz, Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat, Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat, Pentabrompolyacrylat, bromiertes Polystyrol. Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß WO-A 98/17720 geeignet, z.B. Triphenylphosphat (TPP) Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) einschließlich Oligomere (RDP) sowie Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat einschließlich  
20 Oligomere (BDP), Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat und deren Mischungen. Als Stickstoffverbindungen kommen insbesondere Melamin und Melamincyanurat in Frage. Als Synergisten sind z.B. Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid und Antimonpentoxid, Zinkverbindungen, Zinnverbindungen wie z.B. Zinnstannat und Borate oder Eisenoxide geeignet.  
25 Kohlenstoffbildner und und Tetrafluorethylenpolymerisate können zugesetzt werden.  
30

Darüber hinaus hat sich Magnesiumhydroxid als Flammenschutzmittel für Polyamid seit langem bewährt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Mittel gegen  
5 Wärmezersetzung, Mittel gegen Wärmevernetzung, Mittel gegen Beschädigung  
durch ultraviolettes Licht, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel,  
Nukleierungsmittel, Antistatika, ggf. weitere Stabilisatoren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen  
10 Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen zwischen 200°C  
bis 380°C, meist zwischen 250°C und 350°C in üblichen Aggregaten wie z.B. Innen-  
knetern, Extrudern, Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelz-  
extrudiert. Bei dem Schmelzcompoundier- oder Schmelzextrudierschritt lassen sich  
weitere Zusätze wie z.B. Verstärkungstoffe, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungs-  
15 mittel, Nukleierungsmittel, und andere Additive zusetzen.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehin-  
derte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie  
Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren  
20 Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der  
thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf  
die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine,  
25 Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und  
Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene  
sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel sowie andere  
30 Farbmittel zugesetzt werden, wobei bevorzugt solche Farbmittel eingesetzt werden

sollten, die die mechanischen Eigenschaften der Formmasse nicht zu stark beeinträchtigen.

Als Keimbildungsmittel können z.B. Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid,  
5 Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-%  
eingesetzt werden, sind bevorzugt Esterwachse, Penterithrytstearat (PETS),  
langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca-  
10 oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) oder  
Montanwachse sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzyl-  
ester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfon-  
15 amid genannt.

Besonders bevorzugt ist der zusätzliche Einsatz von kautschukelastischen Polymeri-  
saten (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet).

20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Zusam-  
mensetzungen, die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Her-  
stellung von Formkörpern, Formmassen, Halbzeugen und Formteilen sowie daraus  
hergestellte Formkörpern, Formmassen, Halbzeuge und Formteile.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt nach an sich  
bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein,  
einzelne Komponenten vorzumischen. Vorzugsweise geschieht das Mischen der  
Komponenten A bis E sowie weiterer Bestandteile bei Temperaturen von 220 bis  
330°C durch gemeinsames Kneten, Extrudieren oder Verwalzen der Komponenten.

30

Die erfindungsgemäßen Formmassen und Formkörper besitzen Oberflächenwiderstände im Bereich von  $10^{15}$  bis  $10^1$ , bevorzugt im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^3$ , besonders bevorzugt im Bereich von  $10^{12}$  bis  $10^4$  Ohm.

5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach üblichen Verfahren zu Halbzeugen oder Formteilen aller Art verarbeitet werden. Als Beispiele für Verarbeitungsverfahren seien Extrusionsverfahren und Spritzgussverfahren genannt. Als Beispiele für Halbzeuge seien genannt Folien und Platten.

10 Die Formteile können klein- oder großteilig sein und für Außen- oder Innenanwendungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden großteilige Formteile für den Fahrzeugbau, insbesondere den Automobilsektor. Insbesondere können aus den erfindungsgemäßen Formmassen Karosserieaußenteile wie z.B. Kotflügel, Heckklappen, Motorhauben, Stoßstangen, Ladeflächen, Abdeckungen für Ladeflächen,  
15 Autodächer oder andere Karosserieanbauteile gefertigt werden, die sich hervorragend zu elektrostatischen Lackierung eignen.

Kleinteilige Formteile werden bevorzugt für Dosiereinrichtungen für Aerosole, Pulver oder Granulate, für Chipträger, für Träger oder Verpackungen von  
20 Elektronikbauteilen für die Elektro-, Verpackungs- oder Medizintechnologie gefertigt.

Durch Extrusion beispielsweise zu Folien verarbeitete Zusammensetzungen werden bevorzugt in der Verpackungsindustrie oder zum Hinterspritzen eingesetzt.

**Beispiele:**

**Komponente A1:**

- 5      Lineares Polybutylenterephthalat (Pocan B 1300, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) mit einer Intrinsischen Viskosität von ca.  $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$  (gemessen in Phenol : 1,2-Dichlorbenzol = 1:1 bei 25°C)

**Komponente C1:**

10

- Kohlenstoff-Nanofibrillen bzw. Carbon-Nanotubes der Fa. Hyperion Catalysis International, Cambridge, MA 02138, USA. Die Carbon Nanotubes wurden als Masterbatch mit einem Gew.-Anteil von 15% Kohlenstoff-Nanofibrillen in PBT (Pocan B 1300, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen Deutschland). Der Masterbatch wurde durch Compoundierung an einem Zweischnellenextruder hergestellt. In den Beispieltabellen ist der tatsächliche Gehalt an Kohlenstoff-Nanofibrillen bezogen auf die Gesamtzusammensetzung angegeben.
- 15

**Komponente D1:**

20

- Leitfähigkeitsruß des Typs Vulcan XC 72 der Fa Cabot, Suresnes-Cedex, Frankreich. Der Leitfähigkeitsruß wurde als Masterbatch mit einem Gew.-Anteil von von 25 % Leitfähigkeitsruß in PBT (Pocan B 1300, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen Deutschland). Der Masterbatch wurde durch Compoundierung an einem Zweischnellenextruder hergestellt. In den Beispieltabellen ist der tatsächliche Gehalt an Leitfähigkeitsruß bezogen auf die Gesamtzusammensetzung angegeben.
- 25

**Komponente E1:**

- 30      Mit silanhaltigen Verbindungen beschlichtete Glasfaser mit einem Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  (CS 7967, Handelsprodukt der Bayer Antwerpen N.V., Antwerpen, Belgien)

Als Additive wurden übliche Stabilisatoren, wie handelsübliche Phosphit- und/oder Phosphitesterstabilisatoren und/oder Phosphonat- und/oder Phosphonatesterstabilisatoren, Nukleierungsmittel und Entformungsmittel verwendet.

5

Compoundierungen erfolgten auf einem Zweiwellenextruder des Typs ZSK32 (Werner und Pfleiderer) bei Masstemperaturen von 260 bis 312°C.

10

Die Prüfkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 bei Masstemperaturen von 250 bis 280°C und Werkzeugtemperaturen von 70 bis 90°C verspritzt.

Die Ausprüfungen der erfindungsgemäßen Formmassen erfolgte nach folgenden Methoden:

15

Vicat B: Wärmeformstabilität bzw. Wärmeformbeständigkeit nach DIN ISO 306/B 120 in Silikonöl.

Izod-Schlagzähigkeit: Zähigkeit nach ISO 180 Methode 1 U.

20

MVR: Fließfähigkeit nach DIN/ISO 1133 bei 260°C und 2,16 kg.

Biegemodul, Biegefestigkeit und Randfaserdehnung bei Biegefestigkeit:

25

Bestimmt nach ISO 178

Oberflächenwiderstand: nach DIN IEC 60093 (12.93) an Rundplatten mit Durchmesser 80 mm und Dicke 2 mm.

30

Zusammensetzung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen gehen aus den Tabellen 1 bis 2 hervor.



Die Beispiele aus Tabelle 1 zeigen für unverstärkte Thermoplaste, dass mit Kohlenstoff-Nanofibrillen (Vgl. 2) zwar gute Leitfähigkeiten realisiert werden können, aber die Fließfähigkeit ist unakzeptabel schlecht. Mit Leitfähigkeitsrußen allein (Vgl. 3) werden bei gleichem Kohlenstoffgehalt zwar akzeptable Fließfähigkeiten realisiert, der Oberflächenwiderstand ist aber unakzeptabel hoch und entspricht etwa dem von nicht additiviertem Thermoplast (Vgl. 1). Durch Kombination von Leitfähigkeitsruß und Kohlenstoffnanofibrillen können bei gleichem Kohlenstoffgesamtgehalt aber akzeptabel niedrige Oberflächenwiderstände und gleichzeitig akzeptabel hohe Fließfähigkeiten realisiert werden (Bsp. 1). Gleichzeitig ist die Schlagzähigkeit bei Bsp. 1 aus einer Kombination aus Leitfähigkeitsruß und Kohlenstoffnanofibrillen höher als bei Vgl. 2, bei dem nur Kohlenstoff-Nanofibrillen eingesetzt werden. Beispiel 1 eignete sich hervorragend zur elektrostatischen Lackierung mit einem lösemittelhaltigen Lacksystem.

Die Beispiele aus Tabelle 2 zeigen für verstärkte Thermoplaste, dass im mit Kohlenstoff-Nanofibrillen (Vgl. 5) zwar gute Leitfähigkeiten realisiert werden können, aber die Fließfähigkeit ist unakzeptabel schlecht. Mit Leitfähigkeitsrußen allein (Vgl. 6) werden bei gleichem Kohlenstoffgehalt zwar akzeptable Fließfähigkeiten realisiert, der Oberflächenwiderstand ist aber unakzeptabel hoch und entspricht etwa dem von nicht additiviertem Thermoplast (Vgl. 4). Durch Kombination von Leitfähigkeitsruß und Kohlenstoffnanofibrillen können bei gleichem Kohlenstoffgesamtgehalt aber akzeptabel niedrige Oberflächenwiderstände und gleichzeitig akzeptabel hohe Fließfähigkeiten realisiert werden (Bsp. 2). Beispiel 2 eignete sich hervorragend zur elektrostatischen Lackierung mit einem lösemittelhaltigen Lacksystem.

<b><u>Tabelle 1</u></b>		<b>Vgl. 1</b>	<b>Vgl. 2 656a</b>	<b>Bsp. 1</b>	<b>Vgl. 3</b>
Komponente A1	[%]	99,6	95,2	95,2	95,2
Komponente C1	[%]	-	4,4	2,4	-
Komponente D1	[%]	-	-	2	4,4
Additive	[%]	0,4	0,4	0,4	0,4
Gesamtkohlenstoffgehalt = Komp. C1+ Komp. D2	[%]		4,4	4,4	4,4
MVR (260°C/ 2,16 kg)	[cm³/10min ]	68	7	26	27
Vicat B 120	[°C]	197	197	196	194
Izod-Schlagzähigkeit (23°C)	[kJ/m²]	120	26	38	37
Oberflächenwiderstand	[Ω]	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{16}$

<b><u>Tabelle 2</u></b>		<b>Vgl. 4 654j</b>	<b>Vgl. 5654 d</b>	<b>Bsp. 2 654e</b>	<b>Vgl. 6 654f</b>
Komponente A1	[%]	68,6	65,6	65,6	65,6
Komponente C1	[%]	-	3	1,5	
Komponente D1	[%]	-		1,5	3
Komponente E1	[%]	30	30	30	30
Additive	[%]	1,4	1,4	1,4	1,4
Gesamtkohlenstoffgehalt = Komp. C1 + Komp. D2	[%]	0	3,0	3,0	3,0
MVR (260°C/ 2,16 kg)	[cm³/10min ]	16	1	6	14
Vicat B 120	[°C]	216	214	215	214
Izod-Schlagzähigkeit (23°C)	[kJ/m²]	53	46	42	41
Oberflächenwiderstand	[Ω]	$2 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{16}$

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzungen, enthaltend

- 5           A)    99,6 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines Thermoplasten,
- B)    0 bis 50 Gew-Teile mindestens eines kautschukelastischen Polymerisats,
- 10          C)    0,2 bis 10,0 Gew-Teile Kohlenstoff-Nanofibrillen,
- D)    0,2 bis 10,0 Gew.-Teile mindestens einer teilchenförmigen Kohlenstoffverbindung, bevorzugt Ruß oder Graphitpulver,
- 15          E)    0 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines Füllstoffes und/oder Verstärkungsstoffes.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, enthaltend

- 20          A)    99,0 bis 55 Gew.-Teile mindestens eines Thermoplasten,
- B)    0 bis 25 Gew-Teile mindestens eines kautschukelastischen Polymerisats,
- 25          C)    1,5 bis 2,5 Gew-Teile Kohlenstoff-Nanofibrillen,
- D)    1,5 bis 4,0 Gew.-Teile mindestens einer teilchenförmigen Kohlenstoffverbindung wie Ruß oder Graphitpulver, die als Leitfähigkeitsadditiv geeignet ist,

E) 5 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines Füllstoffes und/oder Verstärkungsstoffes.

5 3. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren oben genannter Ansprüche, die als Komponente A) mindestens einen Polyester enthält.

4. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren oben genannter Ansprüche, die als Komponente A) eine Mischung aus Polyalkylenterephthalat und Polycarbonat enthält.

10

5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, die als Komponente A) mindestens ein Polyamid enthält.

15

6. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren oben genannter Ansprüche, die als Komponente B) mindestens ein kautschukelastischen Polymerisat enthalten.

20

7. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Kohlenstoff-Nanofibrillen (c) eine Länge zu Druckmesserverhältnis von mindestens 1000 aufweisen.

25

8. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei es sich bei Komponente D um Graphit mit der Partikelgröße im Bereich 0,1 µm bis 1 mm handelt.

9. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei es sich bei Komponente D um Leitfähigkeitsruß mit einer Primärteilchengröße von 0,005 µm bis 0,2 µm handelt.

30

10. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren oben genannter Ansprüche, die als weitere Komponente F) einen Verträglichkeitsvermittler enthalten.

11. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren oben genannter Ansprüche zur Herstellung von Formteilen.
- 5 12. Formteile hergestellt gemäß einem oder mehrerer oben genannter Ansprüche.
13. Elektrostatisch lackierbare Formteile gemäß Anspruch 11.
- 10 14. Verbundformteile aus mindestens zwei thermoplastischen Materialien, von denen mindestens eines einer Zusammensetzung entsprechend den Ansprüchen 1 bis 10 aufweist.
- 15 15. Elektrostatisch lackierbare Formteile gemäß Anspruch 14.
- 15 16. Elektrostatisch lackierte Formteile hergestellt aus Formteilen gemäß Anspruch 13.

**Leitfähige Thermoplaste mit Ruß und Kohlenstoff-Nanofibrillen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Beim gleichzeitigen Einsatz von Kohlenstoff-Nanofibrillen und teilchenförmigem Kohlenstoffverbindungen treten Synergieeffekte auf, die zu einem Eigenschaftsprofil führen, bei dem gute Fließfähigkeit mit niedrigem Oberflächenwiderstand kombiniert werden. Dabei werden leitfähige Formmassen erhalten, die sich darüber hinaus durch sehr gute Oberflächenqualität und hohe Zähigkeit auszeichnen.